



(19) SU (11) 1660282 (13) A1
(51) 6 B01J 37/03, C07C 51/42,
B01J 23/44, 21/18

RUSSIAN FEDERATION COMMITTEE
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) SPECIFICATION TO INVENTOR'S CERTIFICATE

(21) 4778527/04

(22) 13.11.89

(46) 10.02.97 Bulletin No. 4

(72) Semikolenov V.A., Boldyreva M.E., Shevchenko S.A.,
Polovnikova G.V., Plaksin G.V., and Surovikin V.F.

(71) Institut Kataliza SO AN SSSR, Vsesojuzny Nauchno-
Issledovatel'skii Institut Tekhnicheskogo Ugleroda,
Spetsial'noe Konstruktorsko-Tekhnologicheskoe Byuro
Katalizatorov

(56) US Patent No. 4476242, Cl. C07C 51/42, publ. 1984.

(54) A CATALYST FOR HYDROFINING TEREPHTHALIC ACID AND A
METHOD FOR PREPARING THEREOF

The present invention relates to catalytic chemistry and more particularly to the preparation of a catalyst for hydrofining terephthalic acid. The object of the invention is to increase the catalyst activity. For this purpose the carrier - an activated porous carbon material - is treated with gaseous hydrocarbons at 700-1200°C to a 3-50% content of pyrocarbon therein. Then highly dispersed palladium is precipitated onto the carrier, washed, and dried. The starting compounds are taken in an amount, ensuring a 0.1-10% content of palladium on the carrier in the catalyst. The

carrier contains 3-50 percent by weight of pyrolytic carbon and 50-97 percent by weight of activated porous carbon material. This catalyst reduces in the process of hydrofining terephthalic acid the content of p-carboxybenzaldehyde therein from 190 to 5-13 ppm.

2 independent patent claims, 1 Table.

The present invention relates to palladium catalysts on a granulated carbon carrier for the processes of hydrofining, particularly for the liquid-phase process of hydrofining terephthalic acid (TPA) from p-carboxybenzaldehyde (p-CBA) impurities.

It is an object of the invention to increase the catalyst activity by using a carrier additionally comprising pyrolytic carbon with a definite ratio of the components, by pretreating the carrier under definite conditions with gaseous hydrocarbons, by using the starting components in an amount ensuring a definite content of the ingredients in the catalyst.

Examples 1-6 characterize the catalyst and the method of preparing thereof, Examples 7-9 are given for the sake of comparison.

Example 1. A quartz reactor having an internal diameter of 90 mm is charged with 100 g of an activated porous carbon carrier with a specific surface of $470 \text{ m}^2/\text{g}$. The reactor is brought in rotation with the angular velocity of 2 rad/min. With the help of an external heater, the reactor is heated to a temperature of 900-1200°C, and a propane-butane mixture comprising 50% propane and 50% butane is passed through a layer of the activated porous carbon carrier with the space velocity of 170 l/h. Upon reaching a 16% increase in weight of pyrolytic carbon, the supply of the propane-butane mixture is stopped, and the reactor is cooled down. The resulting catalyst has a specific surface of $425 \text{ m}^2/\text{g}$ and contains

16 percent by weight of pyrolytic carbon and 84 percent by weight of the activated porous carbon material.

A cylindrical rotatable reactor made from fluorinated plastic is charged with 30 g of the prepared porous carbon-carbon carrier. From measuring vessels solutions of hydrochloro-palladic acid (0.5 mole/g) and sodium carbonate (mole/l) are fed with the same space velocity ($0.64 \text{ cm}^3/\text{min}$) are fed to a mixer, and the mixture of said solutions in the molar ratio $\text{H}_2\text{PdCl}_4:\text{Na}_2\text{CO}_3 = 1:2$ is directed for impregnating the carbon carrier which is intermixed by rotating the reactor with the angular velocity of $120 \text{ rad}/\text{min}$. After the application of 2.83 cm^3 of the hydrochloro-palladic acid solution, the catalyst is charged into a flow reactor, purged with nitrogen, the flow of hydrogen is set to be $10 \text{ cm}^3/\text{min}$, the catalyst is kept at the temperature of 95°C for 1 hour, and impregnated with distilled water till the absence of the reaction with silver nitrate for chlorine ions in the wash-water. The catalyst is dried in air at 120°C . The content of palladium in the catalyst is 0.5 percent by weight.

The conditions of testing the catalyst are identical for all the investigated catalysts.

A stainless steel reactor is charged with 116 g of distilled water, 10 g of technical-grade terephthalic acid containing 0.36% of p-carboxybenzaldehyde, and 0.5 g of the catalyst. An autoclave is purged with nitrogen, a hydrogen pressure of 14 atm is set up, and kept at the temperature of 250°C for 3 hours. The reaction mixture is stirred by shaking the autoclave with the frequency of 300 vibrations per minute. Then the reaction mixture is cooled, purified terephthalic acid is separated on a porous glass filter, the catalyst granules are removed with the help of pincers. The purified terephthalic acid is dried at 105°C . The content of p-carboxybenzaldehyde in the purified terephthalic acid is determined polarographically by the difference method of

differential voltammetry on a dropping mercury electrode with a rapid linear potential sweep. The content of p-carboxybenzaldehyde in the purified terephthalic acid is 5 ppm.

Example 2. It is similar to Example 1, the difference being in that the treatment of activated porous hydrocarbon material with gaseous hydrocarbons is carried out at a temperature of 700–900°C till a 3% increase in weight of pyrolytic carbon. The prepared catalyst contains 0.5 percent by weight of palladium on the carbon-carbon carrier with the specific surface of 468 m²/g, comprising 3 percent by weight of pyrolytic carbon and 97 percent by weight of the activated porous carbon material. The content of p-CBA in TPA purified with the use of the catalyst according to Example 2 is 13 ppm.

Example 3. It is similar to Example 1, the difference being in that the treatment of activated porous hydrocarbon material with gaseous hydrocarbons is carried out at a temperature of 900–1000°C till a 24% increase in weight of pyrolytic carbon. The prepared catalyst contains 0.5 percent by weight of palladium on the carbon-carbon carrier with the specific surface of 465 m²/g, comprising 24 percent by weight of pyrolytic carbon and 76 percent by weight of the activated porous carbon material. The content of p-CBA in TPA purified with the use of the catalyst according to Example 3 is 7 ppm.

Example 4. It is similar to Example 1, the difference being in that the treatment of activated porous hydrocarbon material with gaseous hydrocarbons is carried out at a temperature of 1000–1200°C till a 50% increase in weight of pyrolytic carbon. The prepared catalyst contains 0.5 percent by weight of palladium on the carbon-carbon carrier with the specific surface of 295 m²/g, comprising 50 percent by weight of pyrolytic carbon and 50 percent by weight of the activated porous carbon material. The content of p-CBA in TPA

purified with the use of the catalyst according to Example 4 is 27 ppm.

Example 5. It is similar to Example 1, the difference being in that, when applying palladium, the concentration of hydrochloro-palladic acid solution is 0.1 mole/l and that of sodium carbonate solution is 0.2 mole/l. The content of palladium in the catalyst is 0.1 percent by weight. The content of p-CBA in TPA purified with the use of the catalyst according to Example 5 is 33 ppm.

Example 6. It is similar to Example 6, the difference being in that 28.3 ml of hydrochloro-palladic acid solution (1 mole/l) and 28.3 ml of Na_2CO_3 solution (1 mole/k) are used for preparing the catalyst. The content of palladium in the catalyst is 10 percent by weight. The content of p-CBA in TPA purified with the use of the catalyst according to Example 6 is 2 ppm.

Example 7. It is similar to Example 1, the difference being in that the activated porous carbon material is not treated with gaseous hydrocarbons at an elevated temperature. The prepared catalyst contains 0.5 percent by weight of palladium on the activated porous hydrocarbon material. The content of p-CBA in TPA purified with the use of the catalyst according to Example 7 is 36 ppm.

Example 8. It is similar to Example 1, the difference being in that the treatment of activated porous hydrocarbon material with gaseous hydrocarbons is carried out at a temperature of 1200–1300°C till a 75% increase in weight of pyrolytic carbon. The prepared catalyst contains 0.5 percent by weight of palladium on a composition carbon-carbon carrier with the specific surface of 56 m^2/g , comprising 75 percent by weight of pyrolytic carbon and 25 percent by weight of the activated porous carbon material. The content of p-CBA in TPA purified with the use of the catalyst according to Example 8 is 280 ppm.

Example 9 (prototype). A 12.0 g batch of activated coke coal is impregnated with methanol in order to remove dust. Methanol is decanted, and wet coke coal is placed into a three-necked flask, into which 40 ml of methanol are added, and the upper layer of methanol over the carbon carrier is intermixed with the help of a stirrer. The flask is cooled to 5°C, a solution of $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ (0.15 g) in methanol (50 ml) is added dropwise during 6 minutes, and the mixture is stirred for 21 h. Then water is added, the catalyst is filtered off, washed with distilled water, and dried at 80°C under vacuum. The content of palladium in the catalyst is 0.52 percent by weight.

The catalyst is tested in the following manner. An autoclave is charged with 12.9 g of technical-grade TPA containing 7900 ppm of p-CBA, 0.17 g of the catalyst, and hydrogen pressure of 15 atm is set up. The autoclave is heated to 250°C and kept at this temperature with continuous stirring for 3.5 h. The reactor is cooled, TPA crystals are filtered off, washed with distilled water (100 ml), and dried at 105°C. The purified TPA is analyzed by polarographic and chromatographic methods. The content of p-CBA in TPA purified with the use of this catalyst is 190 ppm.

The results of testing the catalysts are presented in the Table.

From the results presented in the Table it follows that the catalyst according to the present invention, compared with the heretofore-known palladium-on-activated carbon catalysts, has a substantially higher activity in the process of hydrofining TPA from p-CBA.

CLAIMS

1. A catalyst for hydrofining terephthalic acid, comprising a highly dispersed palladium on a carrier comprising

an activated porous carbon material, with the following ratio of the ingredients, in percent by weight:

Palladium	0.1-10.0
-----------	----------

Carrier	the balance,
---------	--------------

characterized in that for increasing the activity of the catalyst it contains a carrier which further comprises pyrolytic carbon, with the following ratio of the components, in percent by weight:

Pyrolytic carbon	30-50
------------------	-------

Activated porous carbon material	50-97
----------------------------------	-------

2. A method of preparing a catalyst for hydrofining terephthalic acid, comprising depositing a highly dispersed palladium onto a carrier comprising an activated porous carbon material, washing, drying, **characterized** in that for preparing a catalyst with increased activity the carrier is pretreated at 700-1200°C with gaseous hydrocarbons till additional content of pyrolytic carbon therein is 3-50 percent by weight, the starting component being taken in an amount ensuring the following content of the ingredients in the catalyst, in percent by weight

Palladium	0.1-10.0
-----------	----------

Carrier containing 3-50 percent by weight	
---	--

of pyrolytic carbon and 50-97 percent by	
--	--

weight of activated porous carbon material	the balance
--	-------------

Characteristics of catalysts for hydrofining terephthalic acid (TPA) from p-carboxybenzaldehyde (p-CBA)

Example	Composition of carrier, percent by weight		Temperature of treating with hydrocarbons, °C	Content of p-CBA in purified TPA, ppm
	Pyrolytic carbon	Activated carbon carrier		
1	16	84	900-1000	5
2	3	97	700-900	13
3	24	76	900-1000	7
4	50	50	1000-1200	27
5	16	84	900-1000	33
6	16	84	900-100	2
7	-	100	-	36
8	75	25	1200-1300	280
9 (prototype)	-	100	-	190



Комитет Российской Федерации
по патентам и товарным знакам

(19) SU (11) 1660282 (13) A1

(51) 6 B 01 J 37/03, C 07 C 51/42,
B 01 J 23/44, 21/18

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ к авторскому свидетельству

1

(21) 4778527/04 (22) 13.11.89
(46) 10.02.97 Бюл. № 4
(72) Семиколонов В.А., Болдырева М.Э.,
Шевченко С.А., Половникова Г.В., Плаксин
Г.В., Суровикин В.Ф.

(71) Институт катализа СО АН СССР,
Всесоюзный научно-исследовательский ин-
ститут технического углерода, Специальное
конструкторско-технологическое бюро ката-
лизаторов

(56) Патент США N 4421676, кл. С 07 С
51/42, опублик. 1983. Патент США N
4476242, кл. С 07 С 51/42, опублик. 1984.

(54) КАТАЛИЗАТОР ДЛЯ ГИДРООЧИСТ-
КИ ТЕРЕФТАЛЕВОЙ КИСЛОТЫ И СПО-
СОБ ЕГО ПОЛУЧЕНИЯ

Изобретение касается каталитической
химии, в частности получения катализато-
ра для гидроочистки терефталевой кислоты.

2

Цель - повышение активности катализато-
ра. Для этого ведут обработку носителя -
активированного пористого углеродного ма-
териала - газообразными углеводородами
при 700 - 1200°C до 3 - 50%-ного содер-
жания в нем пиролизического углерода.
Затем осаждают высокодисперсный палла-
дий на носитель, промывают и сушат. При
этом исходные компоненты берут в коли-
честве, обеспечивающем в катализаторе 0,1
- 10%-ное содержание палладия на носи-
теле. Носитель содержит 3 - 50 мас.% пи-
ролизического углерода и 50 - 97%
активированного пористого углеродного ма-
териала. Этот катализатор снижает в про-
цессе гидроочистки терефталевой кислоты
содержание п-карбоксибензальдегида с 190
до 5 - 13 м.д. 2 с.п. ф-лы, 1 табл.

SU

1660282

A1

A1

1660282

SU

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

ВНИИГБЭ

Изобретение относится к палладиевым катализаторам на гранулированном углеродном носителе для процессов гидроочистки, в частности для жидкофазного процесса гидроочистки терефталевой кислоты (ТФК) от примесей п-карбоксибензальдегида (п-КБА).

Целью изобретения является повышение активности катализатора за счет использования носителя, дополнительно содержащего пиролитический углерод при определенном соотношении компонентов, за счет предварительной обработки носителя при определенных условиях газообразными углеводородами, за счет использования исходных компонентов в количестве, обеспечивающем определенное содержание ингредиентов в катализаторе.

Примеры 1 - 6 характеризуют катализатор и способ его получения, примеры 7 - 9 даны для сравнения.

Пример 1. В кварцевый реактор с внутренним диаметром 90 мм загружают 100 г активированного пористого углеродного носителя с удельной поверхностью $470 \text{ м}^2/\text{г}$. Реактор приводят во вращение с угловой скоростью 2 рад/мин. Внешним нагревателем реактор нагревают до температуры 900 - 1000°C и через слой активированного углеродного носителя пропускают пропанбутановую смесь с содержанием 50% пропана и 50% бутана с объемной скоростью 170 л/ч. После привеса пиролитического углерода 16% прекращают подачу пропанбутановой смеси и охлаждают реактор. Полученный носитель имеет удельную поверхность $425 \text{ м}^2/\text{г}$ и содержит 16 мас.% пиролитического углерода и 84 мас.% активированного пористого углеродного материала.

В цилиндрический вращаемый фторопластовый реактор загружают 30 г приготовленного пористого углерод-углеродного носителя. Из мерных емкостей растворы палладийхлористоводородной кислоты (0,5 моль/г) и карбоната натрия (моль/л) с одинаковой объемной скоростью (0,64 $\text{см}^3/\text{мин}$) подают в смеситель и смесь указанных растворов в молярном соотношении $\text{H}_2\text{PdCl}_4 : \text{Na}_2\text{CO}_3 = 1 : 2$ направляют на пропитку углеродного носителя, перемешиваемого путем вращения реактора с угловой скоростью 120 рад/мин. После нанесения 2,83 см^3 раствора палладийхлористоводородной кислоты катализатор загружают в проточный реактор, продувают азотом, устанавливают поток водорода 10 $\text{см}^3/\text{мин}$, выдерживают при температуре 95°C 1 ч и пропитывают дистиллированной водой до отсутствия реакции с нитратом серебра на ионы хлора в промывных водах.

Катализатор сушат на воздухе при 120°C. Содержание палладия в катализаторе 0,5 мас.%.

Условия испытания катализатора идентичны для всех исследованных катализаторов.

В реактор из нержавеющей стали загружают 116 г дистиллированной воды, 10 г технической терефталевой кислоты, содержащей 0,36% п-карбоксибензальдегида и 0,5 г катализатора. Автоклав продувают азотом, создают давление водорода 14 атм и выдерживают при температуре 250°C 3 ч. Перемешивание реакционной массы осуществляют встряхиванием автоклава с частотой 300 колебаний в минуту. Затем реакционную массу охлаждают, очищенную терефталевую кислоту отделяют на пористом стеклянном фильтре, гранулы катализатора удаляют пинцетом. Очищенную терефталевую кислоту сушат при 105°C. Содержание п-карбоксибензальдегида в очищенной терефталевой кислоте определяют полярографически разностным методом производной вольтамперометрии на каплюющем ртутном электроде с быстрой линейной разверткой потенциала. Содержание п-карбоксибензальдегида в очищенной терефталевой кислоте составляет 5 миллионных долей (м.д.).

Пример 2. Аналогичен примеру 1, с тем отличием, что обработку активированного пористого углеродного материала газообразными углеводородами проводят при температуре 700 - 900°C до привеса пиролитического углерода 3 мас.%. Приготовленный катализатор содержит 0,5 мас.% палладия на углерод-углеродном носителе с удельной поверхностью $468 \text{ м}^2/\text{г}$, включающим 3 мас.% пиролитического углерода и 97 мас.% активированного пористого углеродного материала. Содержание п-КБА в ТФК, очищенной с использованием катализатора по примеру 2, составляет 13 м.д.

Пример 3. Аналогичен примеру 1 с тем отличием, что обработку активированного пористого углеродного материала газообразными углеводородами проводят при температуре 900 - 1000°C до привеса пиролитического углерода 24 мас.%. Приготовленный катализатор содержит 0,5 мас.% палладия на углерод-углеродном носителе с удельной поверхностью $465 \text{ м}^2/\text{г}$, включающим 24 мас.% пиролитического углерода и 76 мас.% активированного пористого углеродного материала. Содержание п-КБА в ТФК, очищенной с использованием катализатора по примеру 3, составляет 7 м.д.

Пример 4. Аналогичен примеру 1 с тем отличием, что обработку активированного пористого углеродного материала газообразными углеводородами проводят при температуре 1000 - 1200°C до привеса пиролизического углерода 50 мас.%. Приготовленный катализатор содержит 0,5 мас.% палладия на углерод-углеродном носителе с удельной поверхностью 295 м²/г, включающем 50 мас.% пиролизического углерода и 50 мас.% активированного пористого углеродного материала. Содержание п-КБА в ТФК, очищенной с использованием катализатора по примеру 4, составляет 27 м.д.

Пример 5. Аналогичен примеру 1 с тем отличием, что при нанесении палладия концентрация раствора палладийхлористоводородной кислоты составляет 0,1 моль/л и карбоната натрия 0,2 моль/л. Содержание палладия в катализаторе 0,1 мас.%. Содержание п-КБА в ТФК, очищенной с использованием катализатора по примеру 5, составляет 33 м.д.

Пример 6. Аналогичен примеру 1 с тем отличием, что для приготовления катализатора используют 28,3 мл раствора (1 моль/л) палладийхлористоводородной кислоты и 28,3 мл раствора Na₂CO₃ (1 моль/л). Содержание палладия в катализаторе 10 мас.%. Содержание п-КБА в ТФК, очищенной с использованием катализатора по примеру 6, составляет 2 м.д.

Пример 7. Аналогичен примеру 1 с тем отличием, что активированный пористый углеродный материал не обрабатывают газообразными углеводородами при повышенной температуре. Приготовленный катализатор содержит 0,5 мас.% палладия на активированном пористом углеродном носителе. Содержание п-КБА в ТФК, очищенной с использованием катализатора по примеру 7, составляет 36 м.д.

Пример 8. Аналогичен примеру 1 с тем отличием, что обработку активированного пористого углеродного материала газообразными углеводородами проводят при температуре 1200 - 1300°C до привеса пиролизического углерода 75 мас.%. Приготовленный катализатор содержит 0,5 мас.%

палладия на композиционном углерод-углеродном носителе с удельной поверхностью 56 м²/г, включающем 75 мас.% пиролизического углерода и 25 мас.% активированного пористого углеродного материала. Содержание п-КБА в ТФК, очищенной с использованием катализатора по примеру 8, составляет 280 м.д.

Пример 9 (прототип). Навеску активированного коксового угля 12,0 г пропитывают метанолом для удаления пыли. Метанол декантируют и влажный коксовый уголь помещают в 3-горлую колбу, в которую добавляют 40 мл метанола, и с помощью мешалки перемешивают верхний слой метанола над углеродным носителем. Колбу охлаждают до 5°C, по каплям в течение 6 мин добавляют раствор Pd(NO₃)₂ (0,15 г) в метаноле (50 мл) и перемешивают 21 ч. Затем добавляют воду, катализатор отфильтровывают, промывают дистиллированной водой и сушат при 80°C под вакуумом. Содержание палладия в катализаторе 0,52 мас.%.

Испытания катализатора проводят следующим образом. В автоклав загружают 12,9 г технической ТФК, содержащей 7900 м.д. п-КБА, 0,17 г катализатора и создают давление водорода 15 атм. Автоклав нагревают до 250°C и выдерживают при этой температуре при постоянном перемешивании 3,5 ч. Реактор охлаждают, кристаллы ТФК отфильтровывают, промывают дистиллированной водой (100 мл) и сушат при 105°C. Очищенную ТФК анализируют полярографическим и хроматографическим методами. Содержание п-КБА в ТФК, очищенной с использованием этого катализатора, составляет 190 м.д.

В таблице представлены результаты испытания катализаторов.

Таким образом, из представленных результатов таблицы следует, что катализатор согласно изобретению по сравнению с известными катализаторами "палладий на активированном угле" обладает существенно более высокой активностью в процессе гидроочистки ТФК от п-КБА.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Катализатор для гидроочистки терефталевой кислоты, содержащий высокодисперсный палладий на носителе, включающем активированный пористый углеродный материал, при следующем соотношении ингредиентов, мас.%:

Палладий 0,1 - 10,0

Носитель Остальное
отличающийся тем, что, с целью повышения активности катализатора, он содержит носитель, дополнительно содержащий пиролизический углерод, при следующем содержании компонентов, мас.%:
Пиролизический углерод 3 - 50

Активированный пористый углеродный материал 50 - 97

2. Способ получения катализатора для гидроочистки терефталевой кислоты, включающий осаждение высокодисперсного палладия на носитель, включающий активированный пористый углеродный материал, промывку, сушку, отличающийся тем, что, с целью получения катализатора с повышенной активностью, носитель предварительно обрабатывают при 700-1200°C газообразными углеводородами до дополни-

тельного содержания в нем пиролитического углерода 3 - 50 мас.%, причем исходные компоненты берут в количестве, обеспечивающем следующее содержание ингредиентов в катализаторе, мас.%:

Палладий 0,1-10,0

Носитель, содержащий 3 - 50 мас.% пиролитического углерода и 50 - 97 мас.% активированного пористого углеродного материала

Остальное

Характеристики катализаторов гидроочистки терефталевой кислоты (ТФК) от п-карбоксибензальдегида (п-КБА)

Пример	Состав носителя, мас.%		Температура обработки углеводородами, °C	Содержание п-КБА в очищенной ТФК, м.д.
	пиролитический углерод	активированный углеродный носитель		
1	16	84	900-1000	5
2	3	97	700-900	13
3	24	76	900-1000	7
4	50	50	1000-1200	27
5	16	84	900-1000	33
6	16	84	900-1000	2
7	-	100	-	36
8	75	25	1200-1300	280
9 (прототип)	-	100	-	190

Заказ 4/12 Подписное
ВНИИПИ, Рег. ЛР № 040720
113834, ГСП, Москва, Раушская наб., 4/5

121873, Москва, Бережковская наб., 24 стр. 2.
Производственное предприятие «Патент»